

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

OCTROOIRAAD



NEDERLAND

Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag Nr. 7 4 0 2 7 0 0

Int. Cl. C 08 b 25/02.

Indieningsdatum: 28 februari 1974, Datum van terinzagelegging: 3 september 1974.
14 uur 10 min.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s), zoals deze op bovengenoemde datum werd ingediend.

Aanvrager: A.E.STALEY MANUFACTURING COMPANY te Decatur, Illinois,
Verenigde Staten van Amerika

Gemachtigde: Ir.G.F. de Wit c.s. Surinamestraat 11, 's-Gravenhage

Ingeroepen recht van voorrang: 1 maart 1973, No. 337182
Verenigde Staten van Amerika

Korte aanduiding: Werkwijze voor het bereiden van verknoopt
granulair graanzetmeel.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van verknoopt granulair graanzetmeel alsmede op een werkwijze voor het verknopen van granulair zetmeel.

5 Bepaalde graanzetmeelsoorten bezitten een karakteris-
5 tieke deeltjesgrootte-distributie, die deeltjes-grootte-
klassering in een gedeelte met grote granules en een gedeelte
met kleine granules mogelijk maakt door middel van hydro-
cycloontechnieken, waarbij het graanzetmeel zich in waterige
suspensie bevindt. Gerst, rogge en tarwezetmeel kunnen vol-
10 gens deze methode gescheiden worden in gedeeltes met grote
granules en vervolgens kunnen de grote granules verder ge-
modificeerd worden ten einde specifieke gewenste eigenschap-
pen te verkrijgen, zoals verbeterde hitte-stabiliteit, door
het zetmeel te verknopen met fosforoxychloride ten einde de

74 027 00

verstijfselingstemperatuur te verhogen.

Een eerste kwaliteit, natief tarwezetmeelsuspensie verdient de voorkeur voor deze hydrocycloonscheidingstechniek, aangezien dit in grote hoeveelheden verkrijgbaar is en het
5 mogelijk is om een tarwezetmeel met grote granules te verkrijgen, dat granules bezit, die variëren in grootte van 12 tot 40 micron. Van deze grote tarwezetmeelgranules zijn ongeveer 22% of meer van de granules tenminste 22 micron. De aldus verkregen zetmeelsoorten met grote granules vormen een
10 uitstekend vervangingsmiddel voor het schaarse arrowroot zetmeel, in het bijzonder bij die toepassingen waar het sorteren van de arrowroot-granule-grootte van belang is. Deze zetmeelsoorten met grote granules voldoen uitstekend in anti-offset-lithografische poeders en zij dienen als beschermende deeltjes
15 die gebruikt worden om het werken met druk-gevoelige oppervlakte bedekkingslagen, die broze in micro-capsules opgesloten vloeistoffen bevatten, te vergemakkelijken. Een voorbeeld van het laatstgenoemde is niet-carbonkopieerpapier, waarin de kopieerinkt opgesloten is in micro-capsules als een bedekkings-
20 laag op het oppervlak van het kopieerpapier.

De normale verstijfselingstemperatuur van het graanzetmeel met grote granules beperkt de temperatuur van het bedekkingsproces die toegepast kan worden, terwijl nog intacte granules behouden blijven. Indien de verstijfselingstemperatuur overschreden wordt breken de granules en kunnen niet
25 langer gebruikt worden in papierbedekkingslagen voor het leveren van een effectieve bescherming voor vloeistoffen die opgesloten zijn in micro-capsules op carbonloos papier en andere micro-capsule-oppervlakte bedekkingslagen.

30 Er is reeds voorgesteld om de verstijfselingstemperatuur van graanzetmeel met grote korrels te verhogen door middel van verknopen daarvan met epichloorhydrine en ureumformaldehyde is eveneens beschreven. Volgens dit voorstel wordt een eerste kwaliteit, uitgewassen tarwezetmeelsuspensie
35 bij een zeer specifieke viscositeit gescheiden in een fractie met grote granules in een hydrocycloon systeem, omvattende

74 027 00

een serie van onderling verbonden hydrocycloon-eenheden. De onderstroom uit de apex-opening van een eerste hydrocycloon is voornamelijk een partieel gescheiden, waterige suspensie van tarwezetmeel met grote granules. De viscositeit van deze
5 partieel gescheiden onderstroom wordt opnieuw zeer zorgvuldig ingesteld en de onderstroom wordt toegevoerd aan een tweede hydrocycloon. De onderstroom van de tweede hydrocycloon omvat een tarwezetmeel met grote granules dat deeltjesgrootten bezit in het gebied van 12 tot 40 micron. De verstijfselings-
10 temperatuur voor dit ongemodificeerde tarwezetmeel met grote granules is ongeveer 59°C.

Hoewel het bekend is, dat de stabiliteit van verstijfselde zetmeel-pasta's enigermate verbeterd kan worden door middel van verknopen en dat het opzwellen van de granules
15 geremd kan worden, was niet bekend welk effect verknoping zou hebben op op grote geklasseerde zetmeelgranules, noch was het bekend dat verknoping uitgevoerd kon worden bij hoge pH waarden in afwezigheid van een toegevoegde verstijfselings-
inhibitor, zoals natriumsulfaat of amfotere zouten, zoals
20 natriumsilicaat. In een typische tarwezetmeelsuspensie werd over het algemeen waargenomen dat verstijfseling plaats vond over een gebied van temperaturen, waarbij opzwellen en verlies van dubbelbreking het eerst optrad in de grote granules. Pomeranz, Y., WHEAT: Chemistry and Technology, Am.
25 Assn. Cereal Chemists, St. Paul, Minn. (1971) p. 344. Er werd geen grootte-klassering beschreven in de bovengenoemde publikatie en het was niet bekend welk effect de hydrocycloon grootte-klassering zou hebben op het gedrag van het tarwezetmeel met grote granules.

30 Verknopen met POCl_3 is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.238.193. Dit octrooischrift beschrijft het gebruik van POCl_3 bij een enigszins verhoogde temperatuur (38°C) bij een pH van 10,2. Natriumcarbonaat werd gebruikt om de zwak alkalische pH bij de reactie te verkrijgen. In een
35 ander voorbeeld, werd een kleine hoeveelheid natriumhydroxide gebruikt naast het natriumcarbonaat voor het verkrijgen van

74 02700

een ongespecificeerde pH omstandigheid. In beide van de bovengenoemde voorbeelden was de verstijfselingstemperatuur van het verknoopte zetmeel in werkelijkheid lager dan die van het ongemodificeerde graanzetmeel waaruit de verknoopte zetmeelprodukten gemaakt werden (zie tabel III van het octrooi-schrift). Dezelfde verhoogde reaktietemperatuur werd toegepast in een ander voorbeeld, waarbij de reactie pH 11,0 was. In dit voorbeeld steeg de verstijfselingstemperatuur in werkelijkheid ongeveer 2,8°C. Evenals in de andere voorbeelden, werd de verknopingsreactie gestopt door toevoeging van vinylacetaat, dat de pH verlaagde tot het zure gebied. Er wordt niets vermeld van een POCl_3 verknopingsreactie die uitgevoerd wordt bij een pH van meer dan 11,5 bij kamertemperatuur zonder toegevoegde bufferende of verstijfseling-inhibiterende zouten, en waarbij de verstijfselingstemperatuur van het granulaire produkt meer dan 11°C wordt verhoogd.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.437.493 beschrijft eveneens verknoping met POCl_3 ; de verknoping wordt evenwel uitgevoerd bij een pH van ongeveer 6,5 en bij een temperatuur die het zetmeel verstijfselt (93°C). Een dergelijk produkt is natuurlijk niet bruikbaar indien de granulaire eigenschappen vereist zijn.

De onderhavige uitvinding is gericht op een op grote geklasseerd, verknoopt graanzetmeel met grote granules, in het bijzonder op grootte geklasseerd tarwezetmeel dat granulegroottes bezit die variëren van 12 tot 40 micron, met ongeveer 22% van de granules met een grootte van tenminste 22 micron. De verknoping wordt verkregen door gebruikmaking van fosforoxychloride in een waterige suspensie van het zetmeel met grote granules onder sterk alkalische omstandigheden bij een pH in het gebied van 11,5 tot 12,5, zonder toegevoegde bufferende of verstijfseling-inhibiterende zouten. De reaktietemperatuur kan van ongeveer 21°C tot ongeveer 35°C bedragen, bij voorkeur beneden 32°C, en de concentratie van de waterige zetmeelsuspensie is bij voorkeur in het gebied van 20 tot 25°Baumé, hoewel deze variëren kan over een relatief breder

74 027 00

gebied. De verstijfselingstemperatuur ("hot stage" methode) van het zetmeel met grote granules, voorafgaande aan de verknopingsreactie is ongeveer 59°C en na de reactie is de verstijfselingstemperatuur verhoogd tot ongeveer 72°C .

5 Het navolgende gedetailleerde voorbeeld licht de beste werkwijze toe die thans beoogd wordt voor het uitvoeren van de uitvinding. Tarwezetmeel met grote granules, bezittende granule-groottes van 12 tot 40 micron, met ongeveer 22% van de granules tenminste 22 micron in grootte, wordt verknoot met fosforoxychloride onder sterk alkalische omstandigheden zonder toegevoegde verstijfselings-inhibitoren, voor
10 het verkrijgen van het temperatuur-stabiele, verknoopte zetmeel met grote granules volgens de uitvinding.

 Het volgende voorbeeld licht meer in het bijzonder de
15 nauwe correlatie toe tussen het handhaven van de basiciteit bij de reactie en de fenolftaleïne titer testen als een middel voor het controleren van de basiciteit van de suspensie en het aangeven of meer fosforoxychloride toegevoegd kan worden, of dat eerst natriumhydroxide dient te worden toegevoegd, ten einde de verknopingsreactie binnen het gewenste
20 sterk alkalische pH gebied te houden.

Voorbeeld I

 1000g (droge stofbasis) tarwezetmeelgranules werd eerst
25 gesuspenseerd in 1450 ml water bij 27°C . Ten einde verbeterde witheid van de granules te bereiken, werd deze suspensie gebleekt door toevoeging van 3g Cl_2 in de vorm van 30 ml 6,6 titer NaOCl ente laten reageren gedurende 1,5 uur.

 De pH van de suspensie werd verhoogd van 9,2 tot 11,7
30 met 165 ml 8,9° Baumé NaOH . De 10 ml titer op dit punt was 10,8 ml, gebruikmakende van 0,1N HCl . Na bereiken van de hogere pH werd 5,7g (3,4 ml) POCl_3 toegevoegd en men liet het mengsel reageren gedurende ongeveer een half uur. De pH na de aanvankelijke POCl_3 toevoeging zakte tot 10,8 (10 ml
35 zetmeelsuspensie, 3,8 ml titer 0,1N HCl) en werd opnieuw verhoogd tot 11,9 met ongeveer 208 ml 8,9 Baumé natriumhydroxide.

74 027 00

De 10 ml titer was dan 16,3 ml, gebruikmakende van 0,1N HCl. De "titer" in dit geval is de hoeveelheid 0,1N HCl in ml die vereist is om de kleur van roodachtig naar helder te veranderen van 10 ml zetmeelsuspensie (waaraan fenolftaleïne toegevoegd is voor het verlenen van een roodachtige kleur).

5 Op dit punt, dat ongeveer 50 minuten na de aanvankelijke enkele POCl_3 toevoeging ligt, begon de gelijktijdige toevoeging van natriumhydroxide en POCl_3 , waarbij de pH in het gebied van 11,5 - 11,7 gehouden werd door de basiciteit met
10 titer-tests te volgen en de pH te regelen met NaOH toevoegingen indien noodzakelijk. De temperatuur bij deze toevoeging werd gehouden op 32°C of minder, bij voorkeur ongeveer 24°C . De gevolgde werkwijze voor de gelijktijdige toevoegingen wordt weergegeven in tabel A.

74 027 00

74 027 00

Tabel A

POCl ₃ Toevoeging			NaOH Toevoeging, 8,9° Baume'			
Tijd(min.)	hoeveelheid (gms)	pH	hoeveelheid (ml)	pH	Titer(10ml)	Temp(°C)
0	19,3(11,5ml)	11,9				
3	↓		390	11,7	-	30,6
7	(gestopt)	11,65	↓ (gestopt)			
9			42		16,1	30,6
19						
22			(gestopt)	11,8		30,0
92	12,5 (7,5ml)	11,85			18,0	31,7
93	↓		250	11,8		31,7
95	(gestopt)	11,75	↓ (gestopt)			
97					19,1	
110			81	11,85		30,6
113			(gestopt)	11,95	22,4	29,4
122	12,5 (7,5ml)	12		12,0		
125	(gestopt)	11,8				
137		11,35				
142		11,3+				
147		11,3+				
152	toegevoegd 61 ml 29,5° Baume'				11,0	30,6

H₂SO₄ 5,6

Zoals hieruit volgt nam het hoofdgedeelte van de reactie waarbij de gelijktijdige toediening plaats vindt een totale tijd van ongeveer 2 1/2 uur in beslag. Dit is te vergelijken met een reaktietijd van ongeveer 18 uur voor de gebruikelijke epichloorhydrine verknopings-reactie. Er dient eveneens op gewezen te worden dat gedurende de laatste 2 1/2 uur van de reactie de pH nooit beneden 11,7 daalde en dat de 10 ml titer gehandhaafd werd boven 16 ml en slechts verhoogd werd tot ongeveer 20 ml juist voor de laatste toevoeging van POCl_3 . De verknopingsreactie werd gestopt door

Het bovengenoemde voorbeeld toont aan dat de methode van het volgen door middel van titratie een positief middel levert voor het controleren van het werkelijke basiciteitsniveau van de reactie ten einde de gewenste hoge graad van verknoping te verzekeren en consequent de gewenste toename van granule-verstijfselingstemperatuur te verkrijgen. Het pH niveau bleef relatief constant op ongeveer 11,5 gedurende de reactie, maar de titer-niveaus namen gestadig toe en dit werd bereikt door de gecontroleerde toevoeging van natriumhydroxide. De "titer" is de minimumhoeveelheid aan volume die vereist is om een bepaald resultaat bij de titratie te bereiken. In dit voorbeeld wordt een 10 ml monster met fenolftaleïne gekleurde (roodachtige) zetmeelsuspensie gebruikt en een afgemeten hoeveelheid in ml aan 0,1N HCl toegevoegd aan de suspensie tot de fenolftaleïne indicator juist geen roodachtige kleur meer aan de zetmeelsuspensie verleent. Een dergelijke test is een ware indicatie van de basiciteit.

De normaliteit (gram-moleculair gewicht per titer oplossing) van een onbekende oplossing kan bepaald worden door titratie van een gegeven gedeelte van de oplossing met onbekende normaliteit met een oplossing van bekende normaliteit tot een eindpunt. Een indicator, zoals fenolftaleïne, wordt toegevoegd aan de oplossing van onbekende normaliteit. Een kleurverandering treedt op bij het eindpunt. In een alkalische oplossing veroorzaakt fenolftaleïne een rode oplossing die

74 027 00

kleurloos wordt wanneer een alkalische oplossing getitreerd wordt met een zuur van bekende normaliteit. In de werkelijkheid van de uitvoering wordt een afgemeten volume van de oplossing met onbekende normaliteit getitreerd tot een eindpunt.

- 5 Het volume van de oplossing met bekende normaliteit dat vereist is om het eindpunt te bereiken, wordt de titer genoemd: De onbekende normaliteit kan berekend worden volgens (volume x normaliteit) $V_1 N_1 = V_2 N_2$ (volume x normaliteit).

- 10 Bij deze methode wordt 10 ml met fenolftaleïne gekleurde zetmeelsuspensie gebruikt (aangegeven als V_1). V_1 wordt getitreerd met 0,1N HCl (zoutzuur) tot een fenolftaleïne eindpunt. Indien 11,7 ml van het 0,1N HCl nodig is om het eindpunt te bereiken, is de titer van de 10 ml zetmeelsuspensie 11,7 ml (0,1N HCl).

- 15 De berekening van de normaliteit van de zetmeelsuspensie is dan als volgt:

	<u>Zetmeel</u>	=	<u>Zuur</u>
	10,0 ml x N_1	=	11,7 ml x 0,1N
	N_1	=	$\frac{11,7 \text{ ml}}{10,0 \text{ ml}} \times 0,1N$
20	N_1	=	0,117 (normaal)

- 25 Opgemerkt dient te worden dat er geen verstijfselingsinhibiterend zout toegevoegd wordt bij de verknopingsreactie zoals in de bekende methode. Er werd gevonden dat een dergelijke toevoeging vermeden kan worden bij de beschreven reactiemethode.

- 30 Aangenomen wordt dat met de hier beschreven reactiemethode verstijfseling vermeden wordt zelfs bij dusdanig hoge basiciteitsniveaus, doordat de verknopingsreactie aanvankelijk voorzichtig begonnen wordt bij kamertemperatuur (beneden ongeveer 35°C) en de verknoping de weerstand van het zetmeel voor verstijfseling in alkali opbouwt naarmate de reactie voortschrijdt, zodat de basiciteit van de suspensie voortschrijdend
35 verhoogd kan worden. Naarmate de reactiezouten gevormd worden, beïnvloeden deze nauwkeurige pH metingen, maar de titermethode

74 027 00

van het volgen en regelen van de reactie-basiciteit blijft accuraat en betrouwbaar.

De aanvankelijke toevoeging van POCl_3 is voldoende om de granules te stabiliseren en verstijfseling te remmen zelfs bij
5 hoog alkalische pH zonder toevoeging van remmende zouten, zoals natriumsulfaat, zoals nodig bleek te zijn bij gebruik van epichloorhydrine. Het uit de bovengenoemde reactie verkregen produkt werd gefiltreerd en gedroogd en alkali-fluïditeitsbepalingen werden uitgevoerd. Indien 18g (droge stof-basis)
10 van het met POCl_3 verknoopte zetmeelprodukt verstijfseld werd met 25 ml water, 80 ml 2N NaOH, was de alkali-fluïditeit van de oplossing 92 ml. Indien 20g (droge stofbasis) van het produkt verstijfseld werd met 30 ml water en 70 ml 2N NaOH, was de alkali-fluïditeit 74,5.

15 Het ^{met} fosforoxychloride verknoopte zetmeelderivaat volgens de uitvinding is ideaal geschikt voor gebruik als een component van carbonloos kopieerpapier, aangezien de verknopingsreactie de verstijfselingstemperatuur ervan verhoogde. De hogere weerstand tegen verhitting tengevolge van de verknoping
20 met fosforoxychloride maakt het mogelijk om dit produkt te gebruiken bij de carbonloos papier bedekkingswerkwijze onder gebruikmaking van hogere temperatuur infra-rood verhittingsmiddelen voor het drogen van de bedekkende laag. De zetmeelgranules volgens de uitvinding kunnen gemakkelijk temperaturen
25 tot ongeveer 71°C en zelfs hoger weerstaan, hetgeen het mogelijk maakt dat dit produkt gebruikt wordt in bedekkingslagen op carbonloos papier waarbij de verwerkingstemperaturen 71°C kunnen bereiken. Tot nu toe kon alleen het veel schaarsere arrowroot zetmeel gebruikt worden bij de bedekkingswerkwijzen
30 waarbij vereist is dat de zetmeelgranules intact blijven bij deze hogere temperaturen.

Het volgende voorbeeld licht de werkwijze toe van het bereiden van het produkt in grote, commerciële hoeveelheden waarbij de suspensie-titer gebruikt wordt als de voornaamste
35 methode voor het regelen van de toevoegingen van POCl_3 en NaOH.

74 02700

Voorbeeld II

907,2kg van het bovengenoemde tarwezetmeel met grote granules werd gesuspendeerd tot 19-22°Baumé en 27,2kg chloor werd toegevoegd als een 9,4 titer bleking, waarna men het
5 mengsel liet reageren bij omgevingstemperatuur (bij 40°C) gedurende ongeveer 2 uren. 4542 liter 3%'s (4,5°Baumé) natriumhydroxide (113,4kg droge stofbasis) werd daarna toegevoegd voor het instellen van de basiciteit van de suspensie. De
10 alkali-toevoeging werd uitgevoerd met een snelheid van ongeveer 75,7 liter per minuut tot 10 ml van de suspensie 10,5 - 11,5 ml 0,1N HCl vereisten om fenolftaleïne tot het eindpunt te titreren.

Ongeveer 54,4kg fosforoxychloride werd daarna afzonderlijk (zonder natriumhydroxide) toegevoegd, tot 10 ml van de
15 suspensie 7-9 ml 0,1N HCl vereisten om fenolftaleïne tot het eindpunt te titreren. Zorgvuldigheid dient betracht te worden gedurende deze toevoeging, aangezien fosforoxychloride zeer reaktief is. Ademhalingsuitrusting, zoals een Scott luchtpak, dient gebruikt te worden om de operator tegen gevaarlijke
20 dampen te beschermen. Rubber handschoenen dienen eveneens gedragen te worden door de operator die met de chemicaliën werkt.

3785 liter 6%'s natriumhydroxide (136,1kg natriumhydroxide droge stofbasis) werd vervolgens aan de suspensie toegevoegd voor het instellen van de basiciteit op een 11,5-
25 12,5 ml titer, gebruikmakende van fenolftaleïne en 6% natriumhydroxide. Uit ervaring blijkt dat ongeveer 136,1kg natriumhydroxide (droge stofbasis) vereist is.

Het natriumhydroxide (6%'s oplossing) en fosforoxychloride werden gelijktijdig, doch afzonderlijk aan het re-
30 aktiemengsel toegevoegd. Toen het resterende 6%'s natriumhydroxide uitgeput was, werd 10%'s natriumhydroxide gebruikt. Het natriumhydroxide werd toegevoegd met een snelheid van ongeveer 56,8 liter per minuut. 671,3kg fosforoxychloride werd toegevoegd met een zodanige snelheid dat de suspensie-titer
35 op ongeveer de navolgende waarden werd gehouden. De suspensie-titer werd elke 10 minuten gemeten.

74 02 7 00

	Kg POCl_3	Suspensie titer in ml.
	45,4	12,0 - 14,0
	90,7	13,5 - 15,5
5	136,1	15,0 - 17,0
	181,4	16,5 - 18,5
	226,8	18,0 - 20,0
	272,2	19,5 - 21,5
	317,5 en daarboven	20,0 - 22,0

10 Indien de titer hoog is, wordt de snelheid van toevoeging van natriumhydroxide verminderd. Indien de titer laag is, wordt de snelheid van toevoeging van natriumhydroxide verhoogd.

15 Nadat de 671,3kg fosforoxychloride toegevoegd is, wordt de toevoeging van natriumhydroxide gestopt. Daarna wordt nog alleen POCl_3 toegevoegd in een hoeveelheid van ongeveer 90,7kg ten einde de titer te reduceren tot 12 - 15 ml.

Na 10 minuten werd daarna de alkali-fluïditeit gemeten volgens de navolgende methode:

20 1,89 liter suspensie werd gebracht op een pH van 4-7 met 20° Baumé zoutzuur. Het te beproeven zetmeelkoekmonster werd eerst gefiltreerd en uitgewassen met 0,95 liter water, daarna werd 500g van de zetmeelkoek opnieuw gesuspenderd in 280ml water bij 24-27°C en gebracht op 19,5 - 20,5° Baumé met verdere zetmeelkoek of water bij ongeveer 24 - 27°C. Het suspensie monster dat 20g droge stof zetmeel bevatte, werd in een fluïditeitsbeker gebracht en 70 ml 2,0N NaOH werd toegevoegd. Het mengsel werd geroerd gedurende 3 minuten en onmiddellijk na het roeren werd een alkali-fluïditeits-aflezing gedaan met gebruikmaking van een gestandaardiseerde fluïditeitstrechter. 30 De gebruikte fluïditeitstrechter dient een "water-tijd" te hebben tussen ongeveer 30 en 40 seconden. "Water-tijd" is de totaal verlopen tijd die vereist is om 100 ml zuiver water door de fluïditeitstrechter te laten stromen en deze wordt 35 bepaald voor het begin van elke test.

Ten einde de alkali-fluïditeitstest uit te voeren wordt

74 027 00

de alkali-zetmeelsuspensie gebracht in de fluïditeitstrechter en de hoeveelheid zetmeeloplossing die door de trechter stroomt gedurende de "water-tijd", wordt gemeten en bepaald in ml. De trechter wordt zorgvuldig uitgewassen voor elke test ten einde
5 zuivere metingen te waarborgen.

De alkali-fluïditeitstest wordt naar huidige begrippen aangenomen de meest praktische methode te zijn voor het meten van de graad van verknoping van het zetmeel. De test wordt algemeen beschreven in het Amerikaanse octrooischrift
10 3.238.193 in kolom 7, regels 40-61 en kolom 8, regels 1-9. Het gevolgde basisprincipe is het vergelijken van de fluïditeit van het monster ten opzichte van de fluïditeit van water als standaard. Er zijn natuurlijk variaties in de afzonderlijke zetmeelmonsterconcentraties en slechts monsters van de-
15 zelfde zetmeelconcentratie kunnen rechtstreeks met elkaar vergeleken worden. Bijvoorbeeld, indien een zetmeelmonster tamelijk dik is indien verstijfseld, zal een geringere hoeveelheid gebruikt worden in verhouding tot de hoeveelheid water waarmee het gemengd wordt, zodat een middelmatig of hoger dan middel-
20 matig cijfer verkregen zal worden (50 ml of meer, tot ongeveer 90 ml).

De fluïditeitstrechter die gebruikt wordt voor de alkali-fluïditeitstesten zoals hier beschreven, omvat twee hoofd-
delen, een trechterlichaam en een trechterpunt, die daar met
25 een schroefdraad op bevestigd is. Een taps toelopend ventiel van het plunjer-type op een glazen steel kan gebruikt worden om met handbediening de doorstroming door de trechteropening te regelen. De trechteronderdelen zijn zeer nauwkeurig ge-
maakt uit roestvrij staal en gepolijst tot zeer gladde opper-
30 vlakken op alle delen die in aanraking komen met de test-monsters.

Het trechterlichaam omvat in hoofdzaak een conisch gevormd vat met een hoek van 60° tussen tegenover gelegen, convergerende trechterwanden. De hoogte van het trechterlichaam
35 is voldoende om tenminste een 100 ml monster te bevatten, en een opening van 7,04mm en vloeistofpassage is voorzien op het

74 02700

nauwste gedeelte van de trechter voor bevestiging aan de trechterpunt. De vloeistofpassage is 3,75cm lang vanaf de opening tot het nauwe einde van het trechterlichaam. De tegenovergestelde, wijde opening van het trechterlichaam is naar
5 boven gericht en het conische ventiel wordt naar beneden gericht van boven af ingebracht in de kleinere opening gedurende de proeven. Bediening van dit ventiel tegen de "water-tijd" van de trechter levert de testaflezingsen. De trechterpunt is een kop-vormig lichaam, dat met een schroefdraad op het nauwe
10 uiteinde van het trechterlichaam bevestigd wordt. De inwendige kamer van de trechterpunt is half bolvormig en heeft een 4,76 mm diameter met een centrale opening aan de onderkant van 1,78 mm, die 1,25 mm lang is. De totale hoogte voor de passage vanaf het laagste uiteinde van het trechterlichaam
15 tot de laagste uitwendige opening van de trechterpunt, omvat de hoogte van de bolvormige kamer (2,56 mm) en de lengte (1,25 mm) van de opening van de trechterpunt.

De verstijfselingstemperatuur wordt bepaald op dit punt in het proces, in overeenstemming met de navolgende methode.
20 De gebruikte methode is algemeen beschreven in de volgende publikatie: Schoch, et al. Microscopic Examination of Modified Starches, Analytical Chemistry 28: 382-387 (1956). Bij deze methode wordt een elektrisch verhitte Kofler microscopobject-tafel gebruikt voor het verhitten van een druppel
25 van een 0,1 - 0,2%'s suspensie van het zetmeel op een objectglaasje. De verhittingssnelheid wordt ingesteld op ongeveer 2°C per minuut en de granules worden waargenomen gedurende de verhitting met normaal en met gepolariseerd licht. Bij gebruikmaking van normaal licht kan het verstijfselen van een
30 granule waargenomen worden door het veranderen in grootte en vorm wanneer dit begint te zwellen. Het verlies aan dubbelbreking, blijkend uit het verlies van het polarisatiekruis, wordt waargenomen onder gepolariseerd licht. De granules verstijfselen over een temperatuursgebied en de temperatuur op
35 het ogenblik waarop van 50% van de granules in het veld van de microscoop vastgesteld is dat deze hun polarisatiekruis

74 02700

verloren hebben wordt genoteerd en wordt gedefinieerd als de verstijfselingstemperatuur voor de doeleinden van deze test.

- De alkali-fluïditeit dient tenminste 75 ml te zijn en de verstijfselingstemperatuur dient tenminste 60°C te zijn om het proces te laten beëindigen. Indien ofwel de alkali-fluïditeit of de verstijfselingstemperatuur beneden deze waarden is gekomen, wordt de basiciteit van de suspensie ingesteld op een 16-18 ml titer met 10%'s natriumhydroxide (ongeveer 163,3kg natriumhydroxide, droge stofbasis, zal noodzakelijk zijn).
- Daarna wordt ongeveer 90,7kg fosforoxychloride (zonder alkali) toegevoegd. De suspensie wordt daarna gebracht op 5,3 - 5,6 pH met 60° Baumé zwavelzuur (ongeveer 544,3 kg is noodzakelijk). Deze pH instellingsstap wordt uitgevoerd, zelfs indien het niet noodzakelijk is om aanvullende hoeveelheden NaOH en POCl₃ zoals boven omschreven toe te voegen, ten einde de alkali-fluïditeit en verstijfselingstemperatuur verder te verhogen.

- De suspensie wordt daarna gezeefd door een 60 mesh zeef op een schudinrichting en gefiltreerd met maximale uitwassing.
- Het gefiltreerde zetmeel wordt daarna gedroogd tot een vochtgehalte van 8 - 12% en gemalen. Het gemalen zetmeelprodukt omvat met fosforoxychloride verknoopte zetmeelgranules die variëren in grootte van 12 tot 40 micron met tenminste 22% van de granules 22 micron of groter. De verstijfselingstemperatuur van het uitgewassen, verknoopte produkt is tenminste 71°C, in vergelijking tot 59°C vóór de bovengenoemde verknooppingsreactie.

- Het zo verkregen produkt kan gebruikt worden als een beschermend materiaal in carbonloze papierbedekkingslagen, waarbij het bedekkingsproces het blootstellen van de zetmeelgranules aan overmatige verhitting vereist. De verknoopte granules zullen een temperatuur van 90°C gedurende tot 40 minuten doorstaan. De verbeterde hitte-stabiliteit maakt dit produkt zeer geschikt voor toepassing bij het bedekkingsproces onder hoge temperatuur voor het maken van carbonloos kopieerpapier. Gebruik van dit hitte-stabiele, verknoopte,

74 027 00

zetmeel met grote granules elimineert het verontreinigingsprobleem dat bleek op te treden indien een minder hitte-stabiel, zetmeel met grote granules gebruikt werd op de bij hoge temperatuur werkende papier-bedekkingsinrichting.

- 5 Het zetmeelderivaat volgens de onderhavige uitvinding levert een economisch vervangingsmiddel voor arrowroot-zetmeelgranules. Dit relatief minder dure en meer gemakkelijk verkrijgbare tarwezetmeelgranule-produkt voldoet zeer goed onder dezelfde verwerkingsomstandigheden als arrowroot zet-
10 meel.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het bereiden van granulair graanzetmeel met een verhoogde verstijfselingstemperatuur, met het kenmerk, dat men een suspensie van granulair graanzetmeel in
15 water bij een temperatuur beneden 35°C bereidt, aan deze suspensie natriumhydroxide toevoegt in een hoeveelheid die voldoende is om een pH van ongeveer 11,5 tot 11,7 te bereiken, vervolgens een kleine hoeveelheid fosforoxychloride aan de suspensie toevoegt ten einde de verknoping van het granulaire
20 graanzetmeel te initiëren, de verknoping laat voortschrijden gedurende een korte eerste periode, de pH van de suspensie opnieuw brengt op 11,5 tot 11,9 met natriumhydroxide, daarna gelijktijdig maar afzonderlijk fosforoxychloride en natriumhydroxide toevoegt in zodanige hoeveelheden dat de pH van de
25 suspensie gehandhaafd wordt op 11,5 tot 11,7 en de verknopingsreactie laat voortschrijden gedurende een tweede langere periode bij een temperatuur beneden ongeveer 32°C , ter verkrijging van een verknoopt granulair graanzetmeel met een verstijfselingstemperatuur die ongeveer 11°C hoger is dan de oorspronkelijke verstijfselingstemperatuur van het granulaire
30 graanzetmeel.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het granulaire graanzetmeel mais, wasachtige mais, sorghum, rijst, tarwe, rogge of gerst zetmeel is.

- 35 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het granulaire graanzetmeel eerste kwaliteit tarwezetmeel is.

74 027 00

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het tarwezetmeel granules omvat die variëren in grootte van 12 tot 40 micron.

5. Werkwijze voor het verknopen van granulair zetmeel
5 ter verhoging van de verstijfselingstemperatuur, met het ken-
merk, dat men (a) een waterige suspensie van het zetmeel bij
een temperatuur beneden 38°C bereidt; (b) voldoende waterig
alkali aan de suspensie toevoegt om de fenolftaleïne titer
van een 10 ml monster van de suspensie onder gebruikmaking
10 van 0,1N HCl te verhogen tot 10 tot 12 ml; (c) 1% POCl_3 , ge-
baseerd op het droge vaste stofgewicht van het zetmeel, aan-
vankelijk toevoegt om een gedeelte van het zetmeel te ver-
knopen en de verknopingsreactie voortzet tot de fenolftaleïne
titer van een 10 ml monster van het reaktiemengsel, gebruik-
15 makende van 0,1N HCl, constant blijft na twee achtereenvolgen-
de monsternemingen; (d) voldoende alkali toevoegt ten einde
de fenolftaleïne titer van een 10 ml monster, gebruikmakende
van 0,1N HCl, te verhogen tot 11-13 ml; (e) vervolgens 4%
 POCl_3 , gebaseerd op het gewicht van de droge zetmeelstof,
20 toevoegt en gelijktijdig maar afzonderlijk voldoende alkali,
gebaseerd op het gewicht van de droge zetmeelstof, toevoegt,
waarbij men gelijktijdig de basiciteit van de waterige suspen-
sie controleert door middel van de fenolftaleïne titer van
10 ml monsters, gebruikmakende van 0,1N HCl en de additie van
25 alkali zodanig regelt dat de titer eerst boven 11 ml gehouden
wordt en daarna langzamerhand verhoogd wordt tot 20 tot 23 ml;
(f) 1% POCl_3 , gebaseerd op het gewicht van de droge zetmeel-
stof, toevoegt ten einde het titer-niveau te verlagen tot onge-
veer 10-13 ml; en (g) een granulair, verknoopt zetmeel iso-
30 leert dat een "hot stage" verstijfselingstemperatuur heeft
die tenminste 11°C hoger is dan het granulaire zetmeel vóór
de verknoping en dat een alkali-fluïditeit voor een 20g droge
stofmonster in 70 ml 2N NaOH heeft van 75 ml of hoger.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat
35 het alkali NaOH is, het zetmeel granulair tarwezetmeel is, dat
granule-groottes bezit die variëren van 12 tot 40 micron en

74 02700

een aanvankelijke "hot stage" verstijfselingstemperatuur van 59°C bezit, en dat de "hot stage" verstijfselingstemperatuur van het granulaire zetmeel na het verknopen 71°C is.

5 7. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het granulaire zetmeel tarwe, rogge of gerst zetmeel is met granule-groottes die variëren van 12 tot 40 micron.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het granulaire zetmeel eerste kwaliteit, op grootte geklasseerd tarwezetmeel is, dat nagenoeg alle granules in het 10 groottegebied van 12 tot 40 micron en voor tenminste 22% van de granules van tenminste 22 micron in grootte bevat.

9. Werkwijze volgens een der conclusies 5-8, met het kenmerk, dat men als aanvullende uiteindelijke stap voldoende alkali toevoegt ten einde de fenolftaleïne titer te verhogen 15 tot 16 - 18 ml en vervolgens een verdere hoeveelheid van 1% POCl₃, gebaseerd op het gewicht van de zetmeel droge stof, toevoegt ten einde verdere verknoping en verdere toename van de "hot stage" verstijfselingstemperatuur van dit verknoopte granulaire zetmeel te bereiken.

20 10. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat bij stap (e) het alkali NaOH is, en dat 12 - 14% NaOH, gebaseerd op het gewicht van de zetmeel droge stof, gelijktijdig maar afzonderlijk toegevoegd wordt met ongeveer 4% POCl₃, gebaseerd op het gewicht van de zetmeel droge stof.

25 11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat 1,8% NaOH toegevoegd wordt, gebaseerd op het gewicht van de zetmeel droge stof.

30 12. Werkwijze voor het bereiden van een met fosforoxychloride verknoopt graanzetmeel in granulevorm, met een verstijfselingstemperatuur die tenminste 11°C hoger is dan de verstijfselingstemperatuur van het zetmeel vóór de verknoping, volgens een der voorafgaande conclusies.

35 13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het graanzetmeel verkregen is uit mais, wasachtig mais, tarwe, sorghum, rijst, rogge of gerst.

14. Werkwijze volgens conclusie 12 of 13, met het ken-

74 027 00

merk, dat het zetmeel eerste kwaliteit tarwezetmeel is, dat verknoopt is met fosforoxychloride ten einde de verstijfselingstemperatuur te verhogen van 59°C tot 72°C.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat
5 de tarwezetmeelgranules onderworpen zijn aan een scheiding met hydrocyclonen, zodanig dat nagenoeg alle granules een grootte hebben binnen het gebied van 12 tot 40 micron.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk,
dat tenminste 22% van de granules een grootte van tenminste
10 22 micron bezitten.

17. Werkwijze in hoofdzaak als besloten in de beschrijving en uitvoeringsvoorbeelden.

74 027 00

THIS PAGE BLANK (USPTO)